



TITLE:

赤外二色性法による結晶性高分子
の変形機構の研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

浅田, 忠裕

CITATION:

浅田, 忠裕. 赤外二色性法による結晶性高分子の変形機構の研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213043>

RIGHT:

氏 名	浅 田 忠 裕 あさ だ ただ ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 253 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	赤外二色性法による結晶性高分子の変形機構の研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 小野木重治 教 授 河合弘迪 教 授 堀尾正雄

論 文 内 容 の 要 旨

結晶性高分子物質は一般に複雑な微細構造をもち、その力学的性質は無定形高分子物質におけるほど単純でない。このような結晶性高分子の構造と力学的性質との関係を明らかにして変形機構を知る目的に対しては、過去約 20 年の間に無定形高分子の変形機構を解明する上に大いに貢献してきた粘弾性の研究だけでは不充分であることが判明し、数年前から新しい研究方法として発展してきたのがいわゆる流動光学 (rheo-optics) である。

本論文は、流動光学における一つの新しい方法として結晶性高分子の応力—ひずみ挙動および粘弾性の測定と同時に赤外二色性を測定する方法（これを赤外二色性法と呼ぶ）を確立し、これをポリエチレンを初めとする二、三の結晶性高分子およびそれらのブレンドならびにブロック共重合体に適用して、これら物質の変形機構について研究した結果をまとめたもので、8 章から成っている。

第 1 章は序論である。著者はまず流動光学の意義について一般的に述べるとともに、従来から採用されていた流動光学的方法、特に動的複屈折法との比較において赤外二色性の特長と使用限界について論じている。

第 2 章においては、まず赤外二色性法の基礎をなす赤外二色性と分子鎖配向との関係について述べ、二色比から配向関数を求める理論的根拠を明らかにしている。次いで、試料に一定ひずみ、一定速度の伸長および時間とともに周期的に変化するひずみを与えときに認められる赤外二色性の時間依存性、伸長速度依存性および周波数依存性を、緩和時間の分布の概念を使って表現する数式を導き、動的複屈折と動的赤外二色性との関係をも求めている。最後に著者は、高分子の赤外二色性を説明するために提唱された分子論の二、三について概説している。

第 3 章は著者が赤外二色法のために開発した測定装置の原理、機構および機能について記したものである。この装置の主要部は複光束赤外分光光度計と自記記録式引張試験機との組合わせであるが、それぞれの部分に多くの工夫をこらし、応力—ひずみ試験あるいは応力緩和の測定と同時に着目する赤外吸収バイ

ドの強度変化を測定し、あるいは赤外吸収スペクトルを任意の波長区間で繰り返し測定できるようにしている。さらに著者は、偏光子を回転させることによって二色比を簡単に求める回転偏光子法および将来開発すべき動的赤外二色性測定装置についても述べている。

第4章においては赤外二色性法を低密度ポリエチレンに、第5章においては高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンに適用し、これら物質の応力—ひずみ曲線と同時に赤外二色比をひずみの関数として測定し、さらに二色比から結晶軸の配向関数を決定し、配向関数—ひずみ曲線と応力—ひずみ曲線とが良好な対応を示すことを見出した。すなわち、ポリエチレンにおいては 730cm^{-1} における結晶バンドの二色比から結晶 a 軸の配向関数 F_α を、 720cm^{-1} におけるバンドの二色比から b 軸の配向関数 F_β を決定することができるが、ポリエチレンのインフレーションフィルムにおいてはひずみ約10% (降伏点に相当する) までの領域においては、 F_α および F_β はひずみとともにあまり変化せず、ひずみ約10%ないし約30%の領域においては F_α は急激に減少し、 F_β は逆に増大して極大に達する。それ以上のひずみの領域においては、 F_α はゆるやかに減少し、 F_β も減少し始める。応力—ひずみ曲線においては、降伏点までの第1領域において応力は急激に増大するが、第2の領域においてはほとんど増大しない。第3の領域において応力はやや急激に増大する。著者はこれらの結果を、結晶の折りたたみ鎖構造および球晶の変形に関する従来の研究結果を基にして考察し、降伏点までの第1領域においては球晶またはそれに近い高次構造の中のラメラ軸の配向およびラメラ軸のまわりでのねじれが起こり、第2領域においては部分的に崩壊したラメラ小単位の配向が、第3領域においてはラメラを構成する分子鎖の解きほぐれが優先的に起こっていると解釈している。

ポリプロピレンをホットプレスして急冷して得られたフィルムにおいては多少事情が異なり、 998cm^{-1} (および 840cm^{-1}) バンドの二色比、したがって結晶 c 軸の配向関数 F_c が降伏点において極小を示すが、降伏点以下の領域においてはポリエチレンにおけるようにラメラの回転が主として起こり、降伏点を過ぎると折りたたみ鎖の解きほぐれが優先的に起こるものと解釈している。

第6章はポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドおよびエチレン・プロピレン・ゴムとポリプロピレンとのブレンドの変形機構を解明するために赤外二色性法を適用した結果について述べたものである。一般に高分子ブレンドは工業的に大きい意義を有するにもかかわらず、その変形機構についての研究はいずれも力学的模型を基礎にしたものであって、ブレンド中の各成分の全変形に対する寄与を知ることは困難である。著者は、赤外二色性法をこれらのブレンドに適用すれば、各成分の配向を独立に測定することができ、新しい知見の得られるであろうことに着目し、結晶性高分子同志のブレンドの代表としてポリエチレン—ポリプロピレン系、ゴム状物質と結晶性高分子とのブレンドの代表としてエチレン・プロピレン・ゴム—ポリプロピレン系を選び、これらに赤外二色性法を適用して得られた結果を応力—ひずみ曲線および粘弾性の測定結果と比較しながら、これらの混合系の変形機構を論じている。それらの結果の中で特に特に注目すべき点は、赤外二色性法によって得られた結果がブレンド中におい連続相と分散相とを形成している成分の種類、相の反転および剥離などを明確に教えるとともに、粘弾性の測定結果とも矛盾しない点を明らかにしたことである。また、エチレン・プロピレン・ゴム—ポリプロピレン系においては、赤外二色性法による結果がブレンドの弾性率に対する Kerner の式の正当性を支持するものであることをも

明らかにしている。

第7章において著者は赤外二色性法をエチレンとプロピレンとのA-B形ブロック共重合体およびポリアロマー (polyallomer) に適用した。この種のブロック共重合体は、その二成分が主原子価によって結合されているという点においてだけ同じ成分から成るブレンドと異なるが、著者はブロック共重合体の諸性質、すなわち密度、粘弾性の温度依存性および応力-ひずみ特性などの組成による変化がブレンドにおけると本質的に異なることを明らかにした。すなわち、ブロック共重合体の密度、種々の温度における動的弾性率および降伏応力をポリプロピレン含有率に対してプロットした曲線はすべて極小を示し、ブレンドにおける単調な変化と比べてきわめて対照的である。また、ポリプロピレン成分の結晶c軸の配向関数は小さいひずみにおいて明瞭に負値をとり、しかも極小点を示すが、この極小点におけるひずみの値は組成とともに変化し、降伏点におけるひずみによく対応する。これらの結果は、分散相の分散状態に関する知見を与えるばかりでなく、結晶性ブロック共重合体の変形機構を考察する上に有力な多くの手がかりを与えるものといえよう。

著者が使用したポリアロマーは、エチレン含有率の低いブロック共重合体であるが、ポリプロピレンに特徴的な赤外吸収バンドの二色性のひずみによる変化を測定した結果は、純粋なポリプロピレンに対する結果と類似し、二色比に極小を与えるひずみが応力-ひずみ曲線の降伏点におけるひずみによく対応している。しかし、純粋なポリプロピレンにおいてはこのひずみが10%以下であったのに対し、ポリアロマーにおいては20%以上であって、それがこの材料の粘り強さの原因であろうと述べられている。著者はポリアロマーが変形するときひずみ約10%においてまずポリエチレンが降伏することを赤外吸収の測定によって実証し、それがためにポリプロピレンの結晶の破壊が遅延されるものと結論している。

第8章においては6ナイロンのインフレーションフィルムの応力-ひずみ曲線とともに赤外二色比およびX線回折図を求め、それらの結果を基にしてこの物質の変形機構を論じている。6ナイロンにおいても降伏点までの変形によってまず微結晶が回転し、降伏点を越えると折りたたみ鎖の解きはぐれが起こり、分子はもとの α 形とは別の結晶系(γ 形)に再結晶化することを赤外二色性およびX線回折の結果から結論している。

論文審査の結果の要旨

結晶性高分子物質の複雑な構造と力学的性質との関係を明らかにし、その変形機構を解明するためには、無定形高分子物質に対して有力であった粘弾性の研究だけでは不充分であって、新しい研究方法の出現が待望されてきた。この要望をになって数年前から著しく発展してきたのが、いわゆる流動光学(rheo-optics)である。

本論文の著者は、流動光学における一つの新しい方法として、結晶性高分子の応力-ひずみ特性および粘弾性の測定と同時に赤外二色性を測定する方法(これを赤外二色性法と呼ぶ)の開発を企図し、その基礎となる赤外二色性と分子鎖配向との関係を検討するとともに、普通の複光束赤外分光光度計に種々の改良を加え、これを自記記録式引張試験機と組合わせた新しい測定機器を製作し、多様な測定を行なえるようにした。従来この種の研究においては力学的性質と赤外二色性とを別個に測定し、しかも後者はあらか

じめ一定のところまで伸長された試料について平衡状態において測定を行なわざるをえなかったので、時間とともに変化する赤外二色性、したがってその原因をなす分子あるいは結晶の配向の時間的変化を追跡することができなかった。この点と、高分子物質における緩和現象が一般にきわめて顕著なものであることを合わせ考えるならば、著者が確立した新しい方法のもつ大きい意義は容易に理解されるであろう。

著者はこの赤外二色性法をまず低密度ポリエチレンのインフレーションフィルムに適用し、応力-ひずみ曲線と同時に測定した結晶バンドの赤外二色比およびそれから決定された結晶軸の配向関数のひずみによる変化が、応力-ひずみ曲線に現われる特徴的な三つの領域によく対応することを見出した。著者はこれらの結果を、高分子結晶の折りたたみ鎖構造に基づいて考察し、応力-ひずみ曲線の三つの領域に対して構造論的な解釈を与えた。すなわち、降伏点以下の第1の領域においては球晶またはそれに類似した高次構造の中におけるラメラの変形が、ひずみ約35%までの第2の領域においては部分的に崩壊したラメラ小単位の配向が、それに続く第3の領域においてはラメラを構成する分子鎖の解きほぐれが優先的に起っていると解釈した。著者はさらに高密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよび6ナイロンについても同様の研究を行ない、前者の応力-ひずみ曲線は低密度ポリエチレンにおけると同一の変形機構によって、後二者のそれも類似の機構によって説明できることを、多数の実験結果とそれに対する考察を基にして結論している。結晶性高分子物質の応力-ひずみ曲線に対する著者のこのような解釈は、今後さらに詳細な変形機構にまで立ち入って洗練されるべきものであろうが、この方面の研究の発展に資するところが大きいといえよう。

ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドおよびエチレン・プロピレン・ゴムとポリプロピレンとのブレンドに赤外二色性法を適用して得られた結果は、ブレンドの中で連続相と分散相とを形成している成分の種類、相の反転と剥離などを明確に教え、従来は力学的模型を基にして仮説的にしか論じえなかった高分子ブレンドの変形機構を研究する上に一つの有力な手がかりを与えたものといえ、その価値は高く評価されるべきであろう。

著者はさらにエチレンとプロピレンとのA-B形ブロック共重合体およびポリアロマー (polyallomer) についても研究を行ない、ブロック共重合体の諸性質の組成による変化が同一成分から成るブレンドにおけると対照的に相違することを明らかにし、ポリアロマーについても新しい知見を得ている。

これを要するに、本論文は流動光学的方法の一つとして赤外二色性法という新しい方法を確立し、これを利用して工業的に重要な二、三の結晶性高分子およびそれらのブレンド、ブロック共重合体ならびにポリアロマーの変形機構について研究し、多くの新しい知見を得るとともに今後の研究の発展に対しても有益な示唆を与えるものであり、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。